

## ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ АЛЬФА-ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ В СОРБЕНТЕ $\text{MnO}_2$ -ТАЦ

*Куляшова Е.Н., Семенищев В.С.*

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

[elenakulyashova99@mail.ru](mailto:elenakulyashova99@mail.ru) [vovius82@mail.ru](mailto:vovius82@mail.ru)

**Аннотация.** В работе изучена сорбция микроколичеств радия и полония на тонкослойном сорбенте  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ. Предложен оригинальный способ оценки коэффициентов диффузии по математической обработке альфа-спектров. Определены коэффициенты диффузии радия ( $9,9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ ) и полония ( $3,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ ) в тонкослойном диоксиде марганца.

**Ключевые слова:** сорбция, диоксид марганца, плоские носители, альфа-спектр, скорость счета, диффузия, коэффициент диффузии.

## EVALUATION OF THE PARAMETERS OF THE DIFFUSION PROCESS OF ALPHA EMITTERS IN THE $\text{MnO}_2$ -CTA SORBENT

*Kulyashova E., Semenishchev V.*

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Abstract.** Sorption of trace amounts of radium and polonium on a thin-layer  $\text{MnO}_2$ -TAC sorbent was studied in this work. An original method for estimating diffusion coefficients by mathematical processing of alpha spectra was proposed. The diffusion coefficients of radium ( $9.9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) and polonium ( $3.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) in thin-layer manganese dioxide have been determined.

**Key words:** sorption, manganese dioxide, flat carriers, alpha spectrum, count rate, diffusion, diffusion coefficient.

Особенность физики взаимодействия альфа-излучения с веществом накладывает специальные требования к химической однородности и толщине плоских образцов, применяемых в измерительной технике. Поэтому, среди методов пробоподготовки наиболее популярными являются физические и химические методы приготовления тонких плёнок, методы электроосаждения [1]. В случае анализа смеси изотопов, и особенно при низком их абсолютном содержании в пробе, исследователь вынужден применять неудобные химико-спектральные методы разделения, концентрирования и перевода образцов в плёнку [2]. Зачастую это ведёт к тому, что тонкослойный образец для измерения представляет собой многофазную неомогенную композицию, сохраняющую

пористую структуру использованного материала осаждаемой плёнки, сорбента. Влияние неоднородной структуры тонкослойного образца на результаты измерения представляют собой нерешенную до сих пор проблему [1]. Как отмечают авторы [3], даже для наиболее экспрессных радиоаналитических систем эксперименты с короткоживущими радионуклидами в водных растворах ограничены временем жизни альфа-излучателя не менее  $\sim 20$  с. Один из путей в решении проблемы экспрессного химико-радиоаналитического определения альфа-излучающих радионуклидов состоит в совмещении в одном месте концентрирования радионуклидов на тонкослойном ионообменнике, покрывающем поверхность альфа-детектора и последующее измерение альфа-спектра образца концентрата [3]. В приведённых авторами спектрах с разным временем экспозиции, заметно небольшое уширение линий спектра, причина которого может быть связана с особенностью физико-химического состояния сорбированных ионов в матрице ионита. Существующие компьютерные методы обработки альфа-спектров позволяют учитывать не только форму линии спектра при разных энергиях, но и линию фона детектора, причём во всех компьютерных кодах предполагается, что форма линии спектра и фона не изменяется со временем экспозиции [1, 4, 5].

Между тем, имеются физико-химические причины, способные приводить к заметному уширению спектров альфа-излучателей, находящихся в рабочем объёме измеряемой плёнки. Эти причины имеют диффузионный характер и связаны с естественной неоднородностью распределения адсорбированного альфа-радионуклида по глубине плёнки, приготовленной путём адсорбции радионуклида на её поверхность при подготовке пробы, самопроизвольным выравниванием естественного градиента концентрации радионуклида от поверхности плёнки к объёму за счёт процессов диффузии/самодиффузии радионуклида. Учитывая, что коэффициенты диффузии микроколичеств ионов в зерне органических ионитов составляют при комнатной температуре порядок  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с а в неорганических ионитах  $10^{-10}$ - $10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с [6], диффузионные процессы с проникновением радионуклида в глубину плёнки измеряемого образца могут протекать уже в процессе его измерения в течение часов-месяцев, и приводить к систематическому сдвигу величины ПШПВ в альфа-спектрах радионуклидов. Целью настоящего исследования являлось экспериментальное наблюдение за изменением со временем экспозиции формы альфа-спектров радионуклидов – преимущественно альфа-излучателей, введенных в состав поликристаллических тонких пленок сорбционного материала с переходно-пористой структурой.

Наиболее интересным объектом для изучения диффузии оказался сорбент MnO<sub>2</sub>-ТАЦ, поэтому оценка параметров процесса диффузии радия и полония

была проведена именно для данного объекта. Оптические микрофотографии сорбента  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ до сорбции и после сорбции доказывают, что в результате сорбции не происходит какого-либо заметного видоизменения поверхности сорбента  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ, что в итоге подтверждает предположение о том, что уширение пиков на альфа-спектрах насыщенных образцов сорбента связано именно с диффузией альфа-излучателей вглубь сорбента, а не с процессами деградации поверхности или осаждения каких-либо соединений на поверхности сорбента.

Среднее массовое содержание слоя диоксида марганца, кристаллизующегося на сорбенте  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ в форме расмделлита (плотность  $4,37 \text{ г/см}^3$ ), составляет  $199 \text{ мкг/см}^2$ , что соответствует средней толщине слоя  $456 \text{ нм}$ . Траектория полета альфа-частицы – прямолинейная, это объясняется тем, что она в  $7 \cdot 10^3$  тяжелее электрона, с которым ей приходится сталкиваться, проходя через электронную оболочку атома, поэтому частицы почти не меняет направление полета. Проходя через вещество, частицы совершает десятки тысяч соударений, постепенно теряя энергию. Потери энергии из-за торможения альфа-частиц в слое  $\text{MnO}_2$  можно оценить по традиционной формуле Бете.

В соответствии с [8], для случаев нерелятивистских тяжелых частиц и молекулярных веществ формула для расчета линейных потерь энергии (эВ/см) может быть представлена в виде (1):

$$-\frac{dE}{dx} = 3.1 \cdot 10^5 \frac{Zz^2\rho}{A\beta^2} (11.2 + \ln \frac{\beta^2}{Z(1-\beta^2)} - \beta^2) \quad (1)$$

где  $Z$  – средний заряд ядер вещества в единицах заряда позитрона;  $A$  – средняя масса ядер вещества (а.е.м.),  $\rho$  – плотность вещества ( $\text{г/см}^3$ );  $\beta^2 = v^2/c^2$  – квадрат отношения скорости частицы к скорости света.

Исходя из расчетов, потери энергии альфа-частиц в  $\text{MnO}_2$  варьируются от 250 до 300 кэВ на мкм в зависимости от начальной энергии альфа-частицы. Таким образом, все потери энергии  $\alpha$ -частицами в диапазоне 100 - 150 кэВ можно объяснить диффузией радионуклидов в слой диоксида марганца и замедлением в нем  $\alpha$ -частиц. Как сказано ранее, триацетат целлюлозы - пористая среда; таким образом, потери энергии выше 150 кэВ можно объяснить диффузией альфа-излучателей в поровое пространство триацетатцеллюлозы, которое, вероятно, заполнено диоксидом марганца.

Одномерная нестационарная диффузия описывается вторым законом Фика (2):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x,t) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] \quad (2)$$

где  $C$  – концентрация диффундирующего вещества,  $t$  – время,  $x$  – пространственная координата,  $D$  – коэффициент диффузии.

В случаях, когда коэффициент диффузии не зависит от координаты и времени, уравнение (2) может быть представлено в следующем виде (3):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

Для начального условия  $C(x,0) = M\delta(x)$ , где  $M$  – общее количество введенного диффундирующего вещества,  $\delta(x)$  – дельта-функция, и бесконечного слоя решение выглядит следующим образом (6) [9]:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

Изучаемый в данной работе вариант с тонким плоским источником альфа-излучателя, диффундирующего вглубь сорбента по всей предоставленной площади, должен удовлетворительно описываться таким одномерным приближением. При этом зависимость (4) можно представить в виде линейной функции в полулогарифмических координатах “ $\ln C - x^2$ ”, а поскольку скорость радионуклида прямо пропорциональна его концентрации, можно построить зависимость в координатах “ $\ln I - x^2$ ”, а коэффициент диффузии после линейной обработки полученной зависимости можно вычислить по уравнению (5):

$$D = -\frac{1}{4at} \quad (5)$$

В качестве первого объекта для такой математической обработки был взят альфа-спектр сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ после сорбции полония-210 из раствора с  $pH = 1,1$  в течение 28 дней (рис. 1а). По зависимости линейных потерь энергии от энергии альфа-частицы для упрощения примем, что средняя потеря энергии в интервале исходной энергии альфа-частицы от 5,3 МэВ до 4,7 МэВ составляет 262 кэВ/мкм.

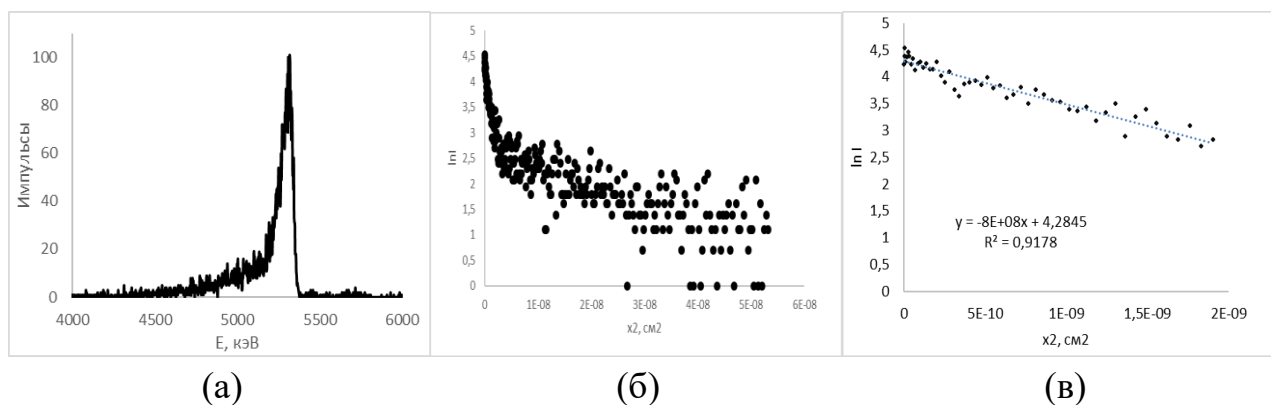


Рисунок 1 – Альфа-спектр сорбента  $MnO_2$ -ТАЦ после сорбции  $Po$ -210 в кислой среде (а) и последовательная обработка и линеаризация (б, в)

Пересчитывая в спектре потери энергии (разницу между начальной энергией альфа-частицы и фактически зафиксированной в спектре) в пробег альфа-частицы в сорбенте, можно получить зависимость, которая фактически отражает распределение альфа-излучателя в профиле сорбента. После линеаризации полученной зависимости по формуле (6) перестраиваем ее в

координатах “ $\ln I - x^2$ ” (рис. 1б). Видно, что данная зависимость имеет практически линейный характер, однако в последней трети, соответствующей околорезонансному «хвосту» альфа-спектра, наблюдается существенный разброс экспериментальных точек. Поэтому линейную обработку проводили только для левой части зависимости при  $x^2 < 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2$ , при этом полученный коэффициент корреляции составил  $R^2 = 0,9178$ . Рассчитанный по формуле (7) коэффициент диффузии составил  $D = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Аналогичным образом были обработаны альфа-спектры образцов сорбента  $\text{MnO}_2$ -ТАЦ после сорбции полония-210 (6 недель,  $\text{pH} = 6,2$ ) и радия-224 (7 суток,  $\text{pH} = 6,2$ ). Средняя потеря энергии в интервале исходной энергии альфа-частицы от 8,8 МэВ до 8,2 МэВ составляет 81,7 кэВ/мкм. По результатам обработки полученных линейных зависимостей методом наименьших квадратов было рассчитано, что коэффициенты диффузии полония-210 и радия-224 в нейтральной среде составили  $3,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $9,9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  соответственно.

Согласно Carvalho и др. [10], наиболее устойчивой формой состояния полония в нейтральных средах в отсутствие сильных окислителей и восстановителей является ион  $\text{Po}^{2+}$ , так же, как и радий. При этом ионный радиус  $\text{Po}^{2+}$  (2,3 Å) значительно выше, чем у  $\text{Ra}^{2+}$  (1,52 Å), что частично может объяснить более низкую подвижность полония в слое диоксида марганца. Еще одним объяснением различного поведения полония может быть другой механизм сорбции полония диоксидом марганца. Согласно диаграмме  $\text{pH} - E_h \text{ Po}$ , возможна следующая реакция обмена (8):



Благодаря указанной реакции обмена можно ожидать осаждение диоксида полония на поверхности слоя диоксида марганца либо за счет образования собственной фазы (менее вероятно ввиду крайне низкой концентрации полония), либо из-за частичного замещения марганца полонием в кристаллической решетке диоксида марганца (более вероятно). В этом случае следует ожидать гораздо меньшей подвижности полония, как это наблюдалось в экспериментах. Третьим возможным объяснением меньшей подвижности полония является его высокая склонность к гидролизу и образованию коллоидных форм. При этом очевидно, что коллоидные частицы вполне могут быть адсорбированы на поверхности сорбента, но в силу своего крупного размера физически не могут диффундировать вглубь диоксида марганца, пока не произойдет разрушение коллоида с высвобождением полония в ионном виде, что, судя по всему, является достаточно длительным процессом. Значение коэффициента диффузии может указать на ход протекания процесса. Так, если значение коэффициента мало, то это значит, что процесс диффузии происходит в кристаллическом теле по кристаллической решетке. Увеличение значения коэффициента показывает, что

диффузия идет по трещинам или порам. Большой коэффициент диффузии будет указывать на протекание процессов в жидкостях или газах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00931.

### **Библиографический список**

1. Garcia-Torano, E. Current status of alpha-particle spectrometry. Review. Applied Radiation and Isotopes. 2006 г., Т. 64, стр. 1273–1280.
2. Bickel, M., Holmes, L., Janzon, C., Koulouris, G., Pilvio, R., Slowikowski, B., Hill, C. Radiochemistry: inconvenient but indispensable. Appl. Radiat. Isot. 53 (1–2), 5. 2000 г., Т. 53, 1-2, стр. 5-7.
3. D. Krupp, U.W. Scherer. Prototype development of ion exchanging alpha detectors. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A. 2018, Т. 897, с. 120-128.
4. T. Babeliowsky, g. Bortels. Alfa: A program for accurate analysis. Appl. Radiat. Isot. 1993 г., Т. 44, 10/11, стр. 1349-1358.
5. Cerda, V. Automation of radiochemical analysis by flow techniques. A review. Trends in Analytical Chemistry. 2019 г., Т. 118, стр. 352-367.
6. Ф., Гельферих. Иониты. М: Иностранная литература, 1962. стр. 492.
7. Knoll GF Radiation Detection and Measurement. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1979.
8. Взаимодействие тяжелых заряженных частиц с веществом, 2018. URL: [http://nuclphys.sinp.msu.ru/partmat/pm01.htm#\(1\)](http://nuclphys.sinp.msu.ru/partmat/pm01.htm#(1)). (дата обращения: 12.10.2021).
9. P. Chakraborty C. Gueneau A. Chartier. Modelling of plutonium diffusion in (U,Pu)O<sub>2±x</sub> mixed oxide // Solid State Ionics, 2020. – 357 с.
10. Douglas G. Brookins Eh-pH Diagrams for Geochemistry / Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988. – 176 с.